

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 638 357 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94111763.2**

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 19/24, C08G 2/30,
C08G 2/10**

(22) Anmeldetag: **28.07.94**

(30) Priorität: **13.08.93 DE 4327246**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.95 Patentblatt 95/07

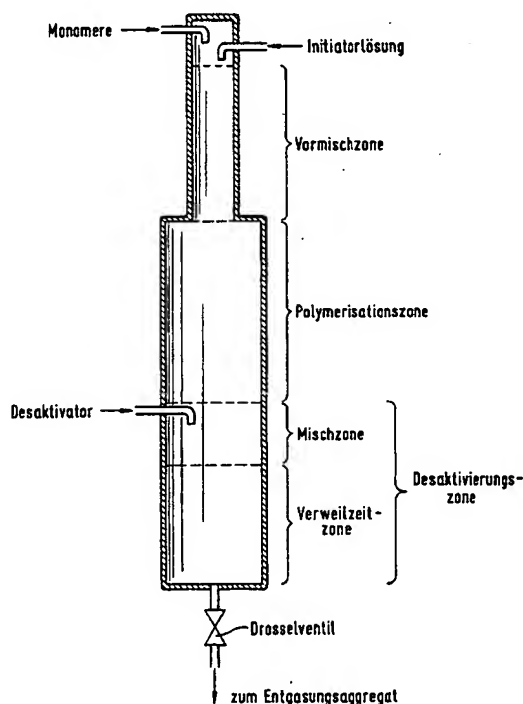
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT LU NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Hoffmockel, Michael, Dr.**
Feldbergblick 11
D-65527 Niedernhausen (DE)
Erfinder: **Mück, Karl-Friedrich, Dr.**
Schnitterweg 7
D-65207 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Schlaf, Helmut, Dr.**
Zum Gimbacher Hof 20
D-65779 Kelkheim (DE)

(54) **Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen und ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft somit eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen in homogener Phase in Form eines mit statischen Mischelementen ausgestatteten Strömungsrohres, bei dem die statischen Mischelemente a) hintereinander angeordnet sind, b) ihre Länge und ihr Durchmesser dem einzelnen Verfahrensschritt entsprechend variieren und c) sie nicht durch eingebaute Staulemente oder Engpässe getrennt sind.



EP 0 638 357 A2

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung und weitgehend Endgruppenstabilisierung von Polyacetalen in homogener Phase und ihre Verwendung.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenhomo- und Oxymethylenocopolymeren aus Formaldehyd oder cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, insbesondere Trioxan, in Gegenwart von kationisch wirksamen Initiatoren bekannt. Die kontinuierliche Polymerisation der Monomeren im technischen Maßstab ist beispielsweise beschrieben in den Patentschriften US 3 027 352, US 3 803 094, DE 1 161 421, DE 495 228, DE 1 720 358 und DE 30 18 898. Als Polymerisationsreaktoren sind u. a. beschrieben Knetzer, Extruder, Walzen und Bänder. Gemeinsames Merkmal dieser Verfahren ist ein während der Polymerisation stattfindender Phasenübergang von gasförmigen bzw. flüssigen Monomeren zum teilkristallinen festen Polymeren. Dies führt zu Problemen beim Abführen der frei werdenden Polymerisations- und Kristallisationswärme und verursacht in Folge Umsatzeinbußen.

In der Patentschrift EP-B 0 080 656 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Massepolymerisation von Trioxan in homogener, flüssiger Phase bei Temperaturen oberhalb von 135°C beschrieben. Diese Verfahrensführung vermeidet einen Phasenübergang während der Polymerisation. Als Polymerisationsreaktoren werden außer den oben erwähnten Apparaturen auch Strömungsrohre mit und ohne statische Mischer angegeben. Weiterhin wird für den Desaktivierungsreaktor angegeben, daß er räumlich so vom Polymerisationsreaktor getrennt ist, daß ein Eindringen des Desaktivators in den Polymerisationsreaktor sicher ausgeschlossen wird. Dies wird durch Einbauten wie Engpässe und/oder Staulemente erreicht. Es muß daraus gefolgert werden, daß der Desaktivator erst nach den Abtrenneinrichtungen eindosiert wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Reaktor zu konzipieren, in dem die Herstellung von Polyacetalhomo- und -copolymeren vereinfacht durchgeführt werden kann. Sie wurde gelöst durch einen bestimmten Reaktortyp, bei dem die einzelnen Verfahrenszonen, d. h. das Mischen der Monomeren und des Initiators, die Polymerisationsreaktion, die Desaktivierung und der weitgehende hydrolytische Abbau der instabilen Kettenenden oder der Endgruppenverschluß, fließend ineinander übergehen.

Die Erfindung betrifft somit eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen in homogener Phase in Form eines mit statischen Mischelementen ausgestatteten Strömungsrohres, bei dem die statischen Mischelemente a) hintereinander angeordnet sind, b) ihre Länge und ihr Durchmesser dem einzelnen Verfahrensschritt ent-

sprechend variieren und c) sie nicht durch eingebaute Staulemente oder Engpässe getrennt sind.

Der Reaktor gemäß der Erfindung ist vorzugsweise aus einzelnen Schüssen aufgebaut, so daß eine hohe Flexibilität des Reaktoraufbaus erreicht wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß der Reaktor keine mechanisch bewegten Teile enthält und somit wenig störanfällig ist. Der schußweise zusammengebaute Reaktor ist über die gesamte Länge mit statischen Mischelementen bestückt. Als statische Mischer sind beispielsweise SMX- oder SMR-Mischer der Firma SULZER (Winterthur, Schweiz), -Kenics-Mischer (Chemineer-Clevedap Ltd., West Meadows, England) oder andere statische Mischelemente einsetzbar. Der innere Durchmesser und die Länge des einzelnen Reaktorschusses ist abhängig vom gewünschten Durchsatz, vom dort durchzuführenden Verfahrensschritt und von der Viskosität des in dem Abschnitt erzeugten Produkts. Durch diese Anordnung des Reaktors wird ein enges Verweilzeitspektrum des Reaktionsgutes ermöglicht, das für eine hohe Produktqualität notwendig und erforderlich ist.

Der Reaktor gemäß der Erfindung ist aus vier Zonen aufgebaut, der Mischungszone, in der zwei niederviskose Bestandteile, die Monomeren und der Initiator gemischt werden, die Polymerisationszone, in der die Polymerisation stattfindet, die Desaktivatoreinmischzone, in der die hochviskose Polymerschmelze mit niederviskosem Desaktivator versetzt wird und die Desaktivierungs- und Stabilisierungszone, in der die Desaktivierung und die Stabilisierung vorgenommen und vervollständigt werden. Die Stabilisierung wird durch den hydrolytischen Abbau der instabilen Kettenenden bei Polyacetalcopolymeren bzw. einem Endgruppenverschluß bei Polyacetalhomopolymeren ermöglicht. Die einzelnen Verfahrenszonen gehen fließend ineinander über. Das Ende der Polymerisationszone wird festgelegt durch die Stelle der Zugabe des Desaktivators. Vorzugsweise wird eine rasche Einmischung des Desaktivators ermöglicht, wenn man in dieser Zone kurzfristig die Scherung erhöht. Dies kann erreicht werden durch eine Verringerung des Reaktordurchmessers, wobei die Eindosierung zu Beginn der Verjüngung erfolgt, oder durch anders gestaltete statische Mischelemente.

Um die in den einzelnen Verfahrenszonen einzuhaltenden Verweilzeiten einzustellen, ist es erforderlich, die Länge und den Durchmesser der einzelnen Mischelemente den betreffenden Verfahrensschritten anzupassen.

In der Initiierungszone sind die statischen Mischelemente und der Reaktordurchmesser so zu dimensionieren, daß maximal eine Verweilzeit von 0,1 bis 10 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 2 Sekunden eingehalten wird, ohne daß eine Polymerisation stattfindet. Die Zeit

soll allein dazu ausreichen, um eine einwandfreie Mischung der Ausgangsmaterialien zu gewährleisten.

In der Polymerisationszone sind die statischen Mischelemente und der Reaktordurchmesser so auszugestalten, daß die Polymerisationsverweilzeit 0,1 bis 10 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 5 Minuten und insbesondere 0,5 bis 2 Minuten beträgt. Unter diesen Bedingungen sind Umsätze von 60 bis 80 % erreichbar.

Die Verweilzeit in der sich anschließenden Desaktivierungs- und Stabilisierungszone liegt bei 0,2 bis 15 Minuten, bevorzugt bei 1 bis 10 Minuten und insbesondere bei 2 bis 5 Minuten.

Unter Stabilisierung ist der hydrolytische Abbau der instabilen Kettenenden bei den Polyacetalcopolymeren bzw. der Endgruppenverschluß bei den Polyacetalhomopolymeren zu verstehen.

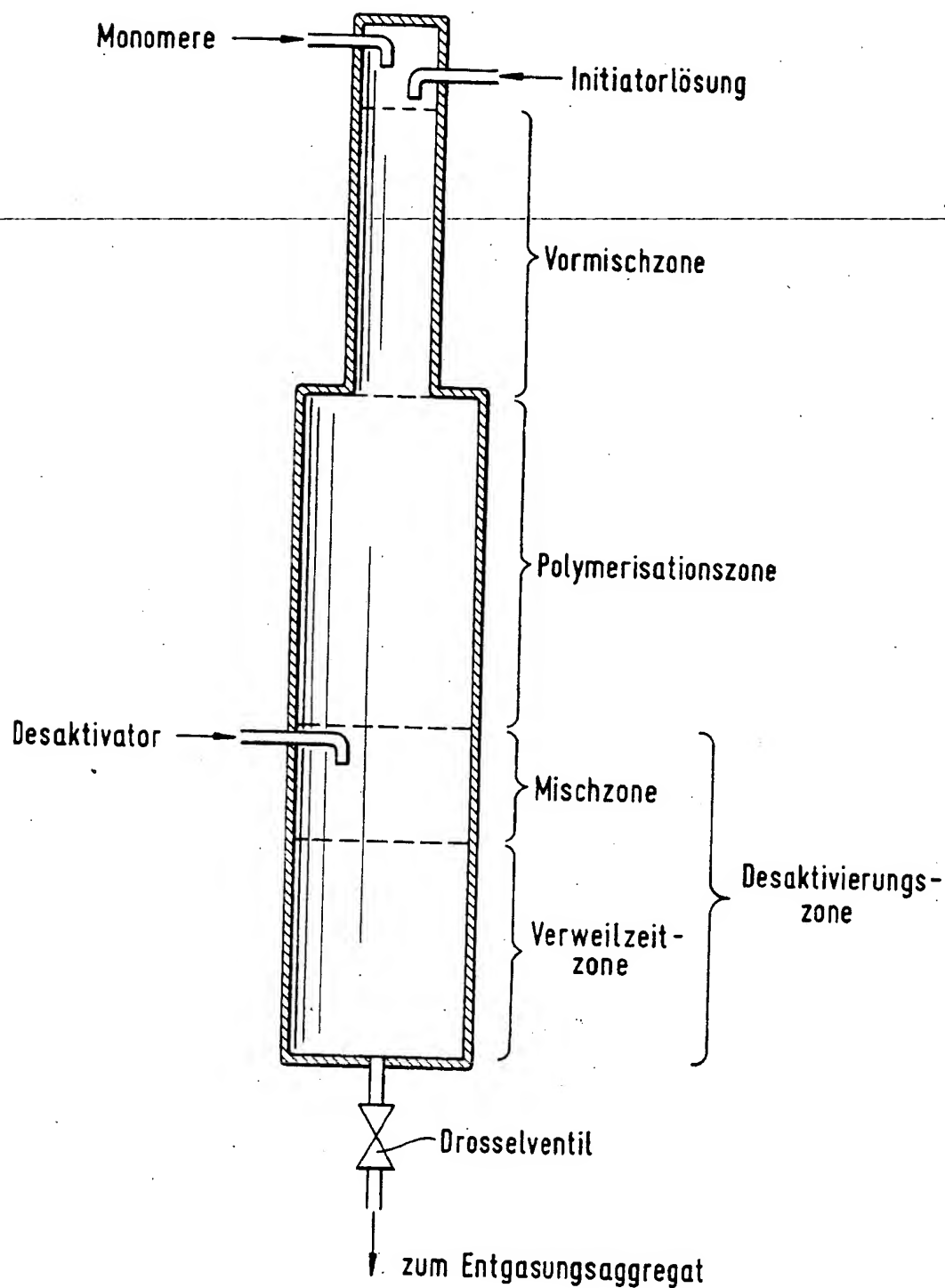
Der Druck im Reaktor, im allgemeinen ≥ 15 bar wird über ein Drosselventil am Reaktorausgang angestellt, über das das Produkt auch auf Atmosphärendruck entspannt wird, wobei es spontan erstarrt.

Das den Reaktor verlassende Polymerisat muß von Restmonomeren, Abbauprodukten wie Formaldehyd, sowie Amin und Wasser befreit werden. Dies geschieht - wie bekannt - zum Beispiel in einer Flashkammer und anschließender Entgasungsextrusion. Gegebenenfalls kann bei den Polyacetalcopolymeren ein weiterer Stabilisierungsschritt auf dem Entgasungsextruder vorgenommen werden.

Eine Schemazeichnung des erfindungsgemäßen Reaktors zeigt die Figur.

Patentansprüche

1. Vorrichtung in Form eines mit statischen Mischelementen ausgestatteten Strömungsrohres zur Herstellung von Polyacetalen, dadurch gekennzeichnet, daß die statischen Mischelemente a) hintereinander angeordnet sind, b) ihre Länge und ihre Durchmesser dem einzelnen Verfahrensschritt entsprechend variieren und c) sie nicht durch eingebaute Staulemente oder Engpässe getrennt sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung eine Mischungszone, eine Polymerisationszone, eine Desaktivatoreinmischzone und eine Desaktivierungs- bzw. Stabilisierungszone aufweist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die statischen Mischelemente und der Durchmesser in der Initiierungszone so dimensioniert sind, daß eine Verweilzeit von 0,1 bis 10 Sekunden eingehalten wird.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die statischen Mischelemente und der Durchmesser in der Polymerisationszone so dimensioniert sind, daß die Polymerisationszeit 0,1 bis 10 Minuten beträgt.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit in der Desaktivierungs- und Stabilisierungszone 0,2 bis 15 Minuten beträgt.
6. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorrichtung ein Entgasungsaggregat angeschlossen ist.
7. Verwendung einer Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen in homogener Phase.



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 638 357 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94111763.2

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 19/24, C08G 2/30,
C08G 2/10**

(22) Anmeldetag: 28.07.94

(30) Priorität: 13.08.93 DE 4327246

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.95 Patentblatt 95/07

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT LU NL

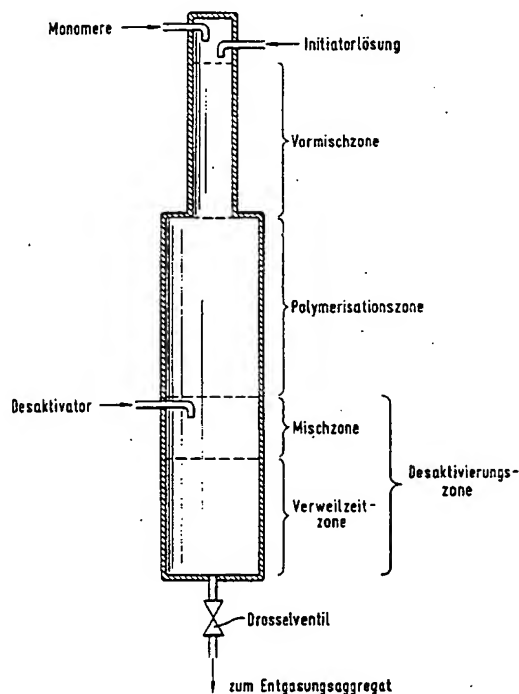
(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 18.10.95 Patentblatt 95/42

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Hoffmocker, Michael, Dr.**
Feldbergblick 11
D-65527 Niedernhausen (DE)
Erfinder: **Mück, Karl-Friedrich, Dr.**
Schnitterweg 7
D-65207 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Schlaf, Helmut, Dr.**
Zum Gimbacher Hof 20
D-65779 Kelkheim (DE)

(54) **Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen und ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft somit eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen in homogener Phase in Form eines mit statischen Misch-elementen ausgestatteten Strömungsrohres, bei dem die statischen Mischelemente a) hintereinander angeordnet sind, b) ihre Länge und ihr Durchmesser dem einzelnen Verfahrensschritt entsprechend variieren und c) sie nicht durch eingebaute Stau-elemente oder Engpässe getrennt sind.



EP 0 638 357 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 1763

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 389 227 (HOECHST CELANESE CORP) 26.September 1990 * Seite 10, Zeile 16 - Zeile 55 *		B01J19/24 C08G2/30 C08G2/10
A	DE-A-17 70 281 (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 30.März 1972 * Ansprüche 10-13 *		
A	EP-A-0 028 499 (UBE INDUSTRIES) 13.Mai 1981 * Seite 9, Zeile 9 - Zeile 26 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23.August 1995	Stienon, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503.03.92 (P04C01)